

◆磷氟产业耦合与高端材料创制◆

## 湿法磷酸含氟尾气中氟回收工艺现状与进展

厉 华

(云南天安化工有限公司, 云南 安宁 650309)

[摘 要] 基于湿法磷酸工艺及其含氟尾气吸收系统, 分析湿法磷酸系统中氟分布及相关的化学过程, 综述含氟尾气吸收系统工艺流程、应用现状以及研究进展。产生含氟尾气的工序主要包括萃取、闪蒸冷却、过滤、浓缩, 其中萃取尾气与浓缩尾气带出的氟最多, 其对应的吸收系统是湿法磷酸氟回收系统的主要组成部分。近年来, 含氟尾气吸收系统的研究主要集中在以下几个方面: 解决生产实践中的结垢、堵塞、氟回收率低、外排尾气及循环水氟含量过高等问题, 尾气吸收系统氟硅酸产率的影响因素研究, 尾气吸收系统新工艺的开发。随着工艺技术不断改进, 含氟尾气吸收系统氟硅酸产率有效提升, 外排尾气及循环水中氟含量得到了有效控制, 工艺运行状况改善。

[关键词] 湿法磷酸; 氟回收; 萃取尾气; 浓缩尾气

[中图分类号] TQ126.3'5; TQ124.3 [文献标志码] A [文章编号] 2097-4566 (2025) 04-0067-08

### Status and progress of fluorine recovery process in WPA production

LI Hua

(Yunnan Tianan Chemical Co., Ltd., Anning 650309, China)

**Abstract:** The fluorine distribution and related chemical processes in WPA production are summarized based on the WPA process and its fluorine-containing tail gas absorption system. The technological process, application status and research progress of the fluorine-containing tail gas absorption system are reviewed. The processes of producing fluorine-containing tail gas mainly include acidolysis, flash cooling, filtration and concentration, the tail gas from acidolysis and concentration bring out the most fluorine, and the corresponding absorption system is the main part of the fluorine recovery system of the WPA production. In recent years, the researches of fluorine-containing tail gas absorption system mainly focus on the following aspects: To solve the problems of scale formation, blockage, low fluorine recovery rate, high fluorine content in exhaust gas or circulating water in production practice, study on the influencing factors of fluosilicic acid yield in the tail gas absorption system, development of new technology for tail gas absorption system. With the continuous improvement of the technology, the fluosilicic acid yield of the fluorine-containing tail gas absorption system has been increased, the fluorine content of the exhaust gas and the circulating water has been decreased, and the production status has been improved.

**Key words:** wet-process phosphoric acid(WPA); fluorine recovery; extraction tail gas; concentration tail gas

### 0 引言

氟是一种重要的非金属元素, 其化合物广泛应用于军事、化工、冶金、材料、医疗、农业等领域<sup>[1]</sup>, 被喻为工业味精<sup>[2]</sup>。自然界中的氟资源主要储存于萤石、磷矿石以及冰晶石中。由于天然存在的冰晶石仅在个别国家有蕴藏<sup>[3-4]</sup>, 一般不作为氟化工产品的原材料, 氟化工产品主要以萤石及磷矿石作为氟来源。

萤石的主要成分为氟化钙 (CaF<sub>2</sub>), 是氟含量最高的矿物之一<sup>[2]</sup>。萤石在氟化工行业主要作为氟化氢的生产原料, 再由氟化氢衍生出一系列无机或

有机氟化物产品, 最终应用于各行各业<sup>[2]</sup>。据美国地质调查局公布, 截至2019年年底, 世界探明的萤石矿储量约为3.1亿t<sup>[5]</sup>。由于萤石的不可再生性, 随着氟化工行业迅速发展以及萤石资源需求不断增长, 其战略性地位日益突出, 萤石先后被中国、美国、欧盟等国家或地区标记为战略性矿产资源<sup>[6]</sup>。至2018年, 我国萤石总出口量为40.40万t, 总进口量为51.07万t, 我国首次成为净进口国<sup>[7]</sup>。

[收稿日期] 2024-09-27; [修回日期] 2025-03-05

[作者简介] 厉 华(1978-), 男, 云南富源人, 工程师, 主要研究方向为精细磷化工。

磷矿石主要矿物为磷灰石,除了含有磷元素外,通常还含有质量分数2%~4%的氟<sup>[8]</sup>。磷矿中虽然氟含量低,但存储基数大,据美国地质调查局统计,2019年全球磷矿资源储量为694.88亿t<sup>[9]</sup>,其存有的氟资源总量远大于萤石中氟的存储量,因此磷矿是除了萤石以外另一个重要的氟资源来源。磷矿制磷酸是磷矿应用的主要方向,而磷酸生产又以湿法工艺为主,据报道,湿法磷酸产量占据世界磷酸总产量的85%以上<sup>[10-11]</sup>。在湿法磷酸生产过程中,会有大量的氟逸出至气相中,若不对其进行回收净化,一方面会造成氟资源的浪费,另一方面还会引起氟污染,破坏环境的同时损害人类健康。可见,回收湿法磷酸系统产出的氟同时具有经济效益和环境效益。

湿法磷酸系统中氟回收以含氟尾气中的氟回收为主,主要采用水或氟硅酸稀溶液为吸收液,以洗涤吸收的方式将气相中的氟以氟硅酸的形式进行回收。基于现有的气相氟回收工艺,每生产磷酸(以P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>计)1t,可从尾气中回收氟硅酸40~60kg。产出的氟硅酸经过下游产业或工序进一步加工,可产出氟硅酸钠、氟硅酸钾、氟化钠、氟化铝、冰晶石、氟化氢等一系列氟化工产品<sup>[12]</sup>。近20多年来,国内湿法磷酸装置陆续对含氟尾气吸收系统进行技术改造,提升氟硅酸产率的同时降低外排废气、废水、废渣中的氟含量。

笔者基于湿法磷酸工艺及其含氟尾气吸收系统,对湿法磷酸生产过程中含氟气体的生成,以及尾气吸收过程中氟吸收的化学过程进行了概述,对湿法磷酸系统中的氟分布以及氟回收方式进行分析。基于近20多年来的相关文献报道,综述萃取尾气、浓缩尾气吸收工艺的应用现状以及研究进展,为后续的研究及实践工作提供参考。

## 1 湿法磷酸系统氟分布及其化学过程

### 1.1 湿法磷酸系统中的氟分布

湿法磷酸主要指采用硫酸、盐酸、硝酸等无机酸分解磷矿进而制得磷酸的方法,在工业应用中以硫酸法为主。硫酸法按生成的硫酸钙结晶的形式不同,可分为二水法、半水法、二水-半水法、无水法等工艺<sup>[13]</sup>。由于二水法流程具有操作稳定、对磷矿适应性强、投资少等优点,国内外磷酸装置80%以上采用二水法流程<sup>[10]</sup>。

以二水法流程为主的湿法磷酸系统主要包括稀磷酸装置及浓缩系统两部分,稀磷酸装置主要由萃取工序、真空冷却系统、过滤系统以及尾气吸收系统构

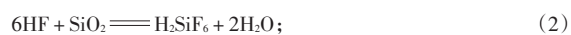
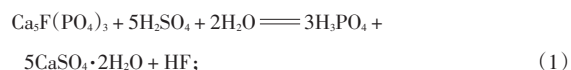
成,产出 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$  23%~30%的稀磷酸<sup>[14-15]</sup>;浓缩系统主要由浓缩工序及其尾气吸收系统构成,产出 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$  46%~52%的浓磷酸<sup>[15-16]</sup>,可用于下游各类磷肥或净化磷酸等生产装置。

随着磷矿分解及磷酸浓缩,氟元素在气、液、固三相中重新分布。一般情况下,气相中的氟占比最大,最具回收价值。气相氟主要在磷矿酸解、料浆冷却、过滤以及磷酸浓缩等过程中形成,以SiF<sub>4</sub>及HF的形式逸出至气相中;沉积在固相中的氟主要以氟化物、氟硅酸盐等形式随磷石膏送至渣场;液相中的氟则以可溶性氟化物的形式残留在磷酸中,根据下游工艺的需求直接进入产品或进行深度脱氟后进一步加工。据报道,在稀磷酸生产过程中,3%~10%的氟逸出至气相中<sup>[17-18]</sup>,25%~30%的氟进入磷石膏系统,其余的氟则保留在稀磷酸中;在磷酸浓缩时,又有38%~45%的氟逸出至气相中<sup>[19-20]</sup>。

### 1.2 主要化学反应

#### 1.2.1 含氟气体逸出过程中的化学反应

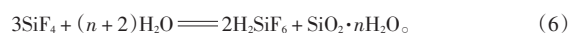
在湿法磷酸生产过程中,萃取槽内主要发生如下反应<sup>[21-22]</sup>:



式(1)为磷矿酸解反应,氟磷灰石与硫酸反应首先生成磷酸、二水硫酸钙结晶以及氟化氢;氟化氢易溶于水且化学性质活泼,在反应体系中有二氧化硅存在的情况下,还会发生式(2)所示的反应;在磷酸溶液中,氟硅酸的蒸汽分压随磷酸浓度及温度的升高而升高<sup>[17, 23]</sup>,在反应过程中部分分解为四氟化硅气体逸出(见式(3));当反应体系中有SiO<sub>2</sub>存在时,氟硅酸的分解将加剧(见式(4))。

#### 1.2.2 尾气吸收过程中的化学反应

在含氟尾气吸收系统中,主要发生反应(5)(2)(6)<sup>[24]</sup>:



在含氟尾气吸收过程中,发生的反应跟气相中四氟化硅与氟化氢的比例有关,当尾气中 $n$ (四氟化硅)/ $n$ (氟化氢)为0.5时,吸收反应以式(5)为主,基本无硅胶沉淀或设备腐蚀等现象发生,是比较理想的操作条件;当含氟尾气中四氟化硅过量

时,发生水解反应,除生成氟硅酸之外,还会生成硅胶颗粒(见式(6)),进而引起产品泛白,设备及管道结垢、堵塞等一系列问题;当尾气中氟化氢过量时,若洗涤液中有二氧化硅存在,则与氟化氢反应生成氟硅酸(见式(2)),若二氧化硅含量不足,溶解的氟化氢可能腐蚀设备及管道,缩短设备使用寿命。

## 2 湿法磷酸系统中的氟回收

### 2.1 萃取尾气吸收系统

#### 2.1.1 萃取尾气吸收工艺流程

萃取尾气吸收系统主要用于对萃取槽产出的含氟尾气进行洗涤以回收其中的氟,含氟尾气经洗涤净化后引至烟囱排放,补水经过多级逆流吸收后,产出氟硅酸稀溶液。洗涤系统一般由文丘里洗涤器、氟吸收塔、除沫器等设备组成。图1为比较典型的萃取尾气吸收系统工艺流程,根据生产实际,不同装置中的设备选型、吸收级数、物料进出位置等可能有区别。

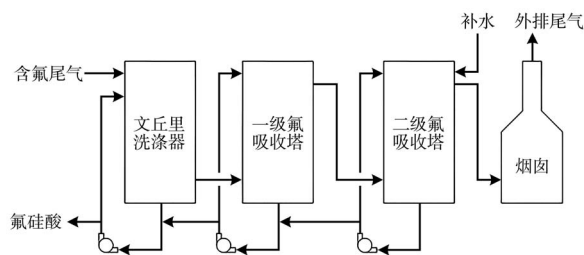


图1 萃取尾气吸收系统工艺流程

Fig. 1 Process flow of extraction exhaust gas absorption system

萃取尾气吸收系统一般采用多级逆流吸收的方式。萃取尾气首先进入文丘里洗涤器进行初步洗涤及管道冲洗;随后进入第一级氟吸收塔,含氟尾气中氟的吸收主要在该步骤完成;经第一级氟吸收塔吸收后尾气被引入第二级氟吸收塔,该步骤主要用于对含氟尾气进行进一步吸收净化,提升氟回收率的同时满足外排尾气的指标要求。洗涤水通常以工艺水、循环水或渣场回水等作为补水,从最后一级吸收塔补入,经过多级逆流洗涤后,从一级或次级吸收塔产出的氟硅酸稀溶液,根据生产实际可引至过滤系统作为洗涤水及冲洗水,或引至浓缩尾气吸收系统进一步浓缩后产出浓度满足下游工艺要求的氟硅酸。

#### 2.1.2 萃取尾气吸收系统研究进展

##### 2.1.2.1 萃取尾气吸收系统的技改

目前萃取尾气吸收系统的研究主要包括生产实践中的技改以及新工艺开发两个部分。其中生产实

践相关的报道较多,是过去20多年相关研究的主要组成部分。生产实践中存在的问题主要包括:氟回收率低,设备及管道结垢、堵塞、腐蚀,外排尾气、循环水、渣场回水氟含量过高等,相关的技改措施也集中在对以上几个问题进行改善。

张卫红等<sup>[18]</sup>对湿法磷酸装置萃取尾气吸收系统洗涤效果较差的原因进行分析,并采用一系列技改方案改善了生产状况。随着装置连续运行时间延长,一级、二级氟吸收塔内壁上产生了氟硅酸及硅胶等积垢,在清理积垢时少量固体残渣掉落后被泵送入喷头内将其堵塞,导致洗涤效果变差并形成恶性循环。为减少喷头堵塞,更换为可以通过直径20 mm颗粒的大流量喷头,并相应增加循环洗涤泵。装置运行稳定后,萃取尾气排空点监测的氟排放速率为1.47 kg/h,达到国家排放标准,同时减少了积垢清理频率,保证生产连续稳定运行。

任婉<sup>[25]</sup>总结了湿法磷酸装置尾气洗涤系统两次技改过程。技改前含氟尾气吸收系统采用卧式洗涤器,存在填料堵塞、循环水氟含量高、尾气氟含量过高、风机叶轮结垢等问题。第一次技改在卧式洗涤器前面增加了一座文丘里洗涤塔,改造后尾气中 $w(F)$ 降低至 $3 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-6}$ ,达到了国家排放标准( $< 9 \times 10^{-6}$ ),但由于洗涤水循环至一定浓度后直接排放至循环水池或污水处理装置,尾气中的氟资源仍未得到回收利用;第二次改造将文丘里洗涤塔的洗涤水由池水改为新鲜工艺水,并将洗涤后的水送至浓缩系统的吸收装置,进入氟硅酸生产系统。改造后在保证排放尾气中氟含量达标的同时,洗涤液中氟、硅含量增加,从尾气中回收的氟得到了有效增加。

顾典华<sup>[26]</sup>对技改前后湿法磷酸装置尾气洗涤系统的工艺状况进行了总结。技改前由于设计不合理及洗涤水中金属阳离子含量高等原因,设备及管道易堵塞,洗涤效果较差,导致外排尾气中氟含量难以达标。主要的技改方案包括:改进文丘里池水补充方式,解决文丘里循环泵出口压力被分散后洗涤效果不好的问题;增加最后一级洗涤为新鲜工艺水洗涤,确保外排尾气中氟含量达标。技改后,外排尾气中 $\rho(F)$ 由 $165 \text{ mg/m}^3$ 下降至 $4 \text{ mg/m}^3$ ,达到国家标准要求;洗涤系统堵塞问题得到了有效解决,运行周期由7~10 d延长至60 d以上。

李飞阔等<sup>[27]</sup>对湿法磷酸装置反应槽尾气洗涤系统技改前后的状况进行了总结。技改前尾气洗涤效率低,管道及喷头极易堵塞,风机叶轮结垢、腐

蚀严重,排放尾气中氟含量严重超标,洗涤系统检修周期为15 d。基于对原工艺的分析,对工艺流程及设备选型均进行了改进。工艺流程上的改进主要包括将三级洗涤改为四级洗涤、采用一次水替换渣场回水作为补水、对洗涤系统温度及氟硅酸浓度进行优化、增大喷淋密度、强化洗涤效果、优化洗涤方式等措施。设备选型上的改进主要包括改用管道洗涤、改用旋风喷淋洗涤塔、增设除沫器等措施。技改后,副产品氟硅酸 $w(\text{H}_2\text{SiF}_6)$ 由7%~8%提升至10%~11%;排放尾气中 $\rho(\text{F})$ 可控制在 $9\text{ mg/m}^3$ 以内,达到了国家标准要求;设备管道堵塞问题得到了有效解决,清理周期延长至50~60 d。

### 2.1.2.2 萃取尾气吸收新工艺开发

与浓缩工序相比,萃取尾气洗涤系统产出的氟硅酸浓度相对较低,且含有大量硅胶、氟硅酸盐及磷酸盐等沉淀物<sup>[22]</sup>,难以直接作为产品应用,在早期有装置将其作为过滤工序的洗涤水及冲洗水返回萃取工序,该部分氟资源未得到充分利用。随着氟化工行业的发展,萃取尾气中氟资源的回收也逐渐得到关注,目前已有相关改进工艺的报道,已生产出合格的氟硅酸或附加值较高的氟化工产品。

王跃林等<sup>[22]</sup>对企业新建的湿法磷酸萃取尾气中氟硅资源回收利用装置进行了详细介绍,该装置采用五级逆流吸收的方式对萃取尾气进行处理,可同时回收萃取尾气中的氟、硅、碘资源。五级吸收设备主要包括:一级氟洗涤吸收塔、文丘里洗涤器、二级氟洗涤吸收塔、三级氟洗涤吸收塔、尾气洗涤吸收塔。一级氟洗涤吸收塔与氟硅酸储槽相连,三级氟洗涤吸收塔与尾气洗涤吸收塔之间增设除沫器和风机。尾气洗涤吸收塔根据外排尾气指标可以选择采用渣场回水或 $w(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})$  10%的氨水作为洗涤液,使用渣场回水时,洗涤液 $w(\text{H}_2\text{SiF}_6) \geq 1.5\%$ ,作为补水引至三级氟洗涤吸收塔;使用氨水时,洗涤液循环至 $w(\text{H}_2\text{SiF}_6) \geq 10\%$ 后,送至无水氟化氢车间。与传统的萃取尾气吸收系统相比,该吸收系统级数较多,吸收效果较好,且具备联产氟硅酸钠和无水氟化氢的功能,同时还可回收利用尾气中的硅、碘资源,具有较好的环境效益及经济效益。

王先炜等<sup>[28]</sup>对湿法磷酸反应槽含氟尾气排放不达标的原因进行了系统分析,并采取一系列技改措施。原工艺中产出的氟硅酸稀溶液送至氟盐车间或萃取槽,新工艺流程在原有流程下游增加了高位自沉降系统以及氟硅酸铵、硅胶生产工序,产出的

氟硅酸铵可用于生产无水氟化氢,硅胶可用于生产白炭黑。技改后外排尾气中 $\rho(\text{F})$ 稳定控制在 $6\sim 8\text{ mg/m}^3$ ,符合排放标准要求;尾气中氟、硅均得到有效回收;氟吸收设备、管道及喷头堵塞问题得到明显改善,清理周期延长。

陈国华等<sup>[29]</sup>提出了一种回收湿法磷酸装置萃取槽尾气中氟的方法。与传统的方法不同,该方法在氟硅酸循环路径上增加了板框过滤器,并在系统中加入水处理设备对吸收塔吸收液进行再生后回用,保证氟硅酸产品质量及尾气指标的同时减少了循环水的消耗。含氟尾气吸收系统主要由文丘里洗涤器、板框压滤机、三级吸收塔、旋风塔、污水处理设备以及烟囱等设备组成。含氟尾气首先在文丘里中进行洗涤脱氟,循环洗涤液 $w(\text{H}_2\text{SiF}_6)$ 增加至18%后即作为产品外售。在循环过程中设有板框压滤机,即时对硅胶等悬浮物进行脱除,保证氟硅酸产品的固含量。文丘里洗涤器排出的尾气经过三级逆流洗涤后由烟囱排出,洗液为经过净化处理的污水,由于洗水氟含量较低,三级逆流洗涤后可保证废气中 $\rho(\text{F})$ 不高于 $5.0\text{ mg/m}^3$ 。

## 2.2 浓缩工序含氟尾气吸收

### 2.2.1 浓缩工序尾气吸收工艺流程

湿法磷酸浓缩工序含氟尾气吸收系统基本原理与萃取尾气吸收系统一致,即以水或氟硅酸稀溶液作为吸收液,采用多级逆流吸收的方式将气相中的氟回收。工艺流程上的区别主要在于由于尾气特性的区别而做出的调整。由于采用闪蒸浓缩的方式产出的含氟尾气中往往夹带酸沫,因此在吸收塔前设置除沫器,脱除浓缩尾气夹带的酸沫。另外,为降低尾气温度,吸收完毕后设置冷凝器及真空排放系统。图2示意了浓缩尾气吸收系统中的几个主要步骤,根据不同装置的生产实际,设备选型、吸收级数、物料引入或引出点以及工艺流程的优化程度可能各有区别。

来自浓缩工序的含氟尾气一般都带有酸沫,在引入吸收塔前应先通过除沫器对夹带的酸沫进行脱除,脱除了酸沫的尾气引入一级氟吸收塔,酸沫则回流至浓缩循环系统;在一级氟吸收塔内,大部分的气相氟被吸收至液相中,吸收液为来自二级氟吸收塔的具有一定浓度的氟硅酸稀溶液,循环过程中设有支路将所产氟硅酸作为产品送至氟硅酸储槽;尾气经过一级氟吸收塔吸收后由塔底引入二级氟吸收塔对氟进行进一步回收,吸收液为一定浓度的氟硅酸稀溶液,其浓度根据设计值与一级吸收循环液

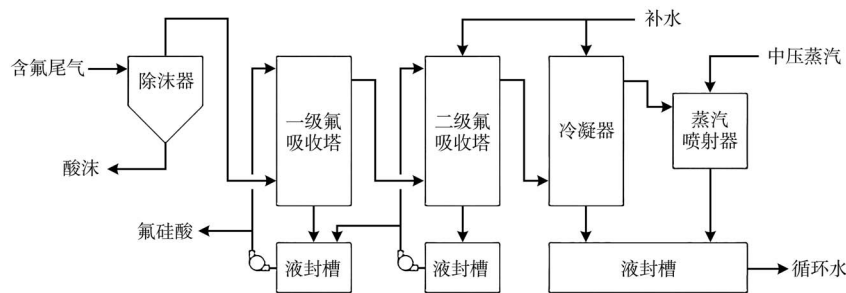


图2 浓缩尾气吸收系统工艺流程

Fig. 2 Process flow of absorption exhaust gas from concentration process

形成梯度，并根据氟硅酸产出情况补充至一级吸收液循环系统，二级氟吸收塔补水一般为工艺水、循环水、渣场回水中的一种或多种组合；尾气经过二级氟吸收塔吸收后送至冷凝器中冷凝，同时以新鲜补水对尾气中残留氟进行进一步吸收，确保达到外排指标要求；由于尾气在冷凝过程中会形成真空，冷凝器后设有蒸汽喷射真空系统，将不凝性气体从冷凝器带出并最终随循环水进入冷却塔。

## 2.2.2 浓缩工序尾气吸收工艺研究进展

### 2.2.2.1 含氟尾气吸收效果影响因素研究

在逸出至气相的氟中，由浓缩工序产生的气相氟占比最高，是湿法磷酸系统气相氟回收的主要组成部分，因此，浓缩尾气吸收系统效率的高低是湿法磷酸氟回收领域重点关注的内容之一。大量学者对浓缩尾气吸收系统的影响因素进行了研究，形成了可供生产实践参考的较完整理论体系。

王励生等<sup>[15]</sup>在实验室研究了湿法磷酸的浓缩特性，以及磷酸浓度和浓缩时间对脱氟效果的影响。实验结果表明，氟逸出率随着磷酸浓度的增加而增加， $w(\text{P}_2\text{O}_5)$  小于40%时逸出率较低； $w(\text{P}_2\text{O}_5)$  大于40%后氟逸出率随着磷酸浓度升高迅速增加； $w(\text{P}_2\text{O}_5)$  升至50%时，氟逸出率可达80%以上。

陈玉如<sup>[30]</sup>对比分析了国内不同湿法磷酸浓缩工序氟吸收系统工艺流程及吸收效果，系统总结了氟吸收级数、氟硅酸浓度、氟硅酸温度对氟吸收率的影响，并对氟吸收塔和雾沫分离器的设计选型提出了建议。一级吸收塔由于效率较低，易导致循环冷却水中氟、磷含量过高，难以满足环保要求；采用多级吸收流程时，在满足环保要求的同时还可根据需求提升氟硅酸质量分数，但不应超过22%~25%，过高的氟硅酸浓度会使吸收效率降低；氟吸收塔循环液温度是影响吸收效果的关键因素，温度过高会使气相中氟含量增加，从而降低氟吸收率，

温度过低会导致气相中过多的水分冷凝，进而导致氟硅酸浓度难以保证，循环液最适宜的温度为40℃左右；氟吸收塔的空塔截面风速在10~15 m/s较为适宜，吸收系数以500 h<sup>-1</sup>左右效果较佳；除沫器可有效去除浓缩闪蒸室尾气中夹带的雾沫，不仅可以减少磷损失，还能防止过多的磷进入氟硅酸，保证副产氟硅酸中 $w(\text{P}_2\text{O}_5) \leq 200 \text{ mg/kg}$ ；最后一级吸收塔与冷凝器之间加装除沫器可以有效降低循环水冷却水系统的腐蚀程度并满足环保要求。

滕明辉<sup>[31]</sup>系统地总结了湿法磷酸生产过程中影响氟回收率的因素及对应措施。磷酸浓缩工序中，磷酸浓缩浓度、活性石英含量、浓缩系统真空度、浓缩系统温度是影响氟逸出率的主要因素，氟逸出率随着磷酸浓度、石英含量、真空度及温度的升高而升高。在氟吸收系统中，氟硅酸浓度、系统工作温度、液气比及物料停留时间是影响氟吸收率的主要因素，随着氟硅酸浓度或吸收系统温度升高，氟回收率降低，而液气比增大或停留时间延长有利于氟回收率的提升。提升氟硅酸收率的有效措施主要包括：控制氟硅酸质量分数在18%以下，使浓缩工序氟逸出率提升；加强对氟吸收系统的清理工作，减少结垢造成的不良影响；增加洗液流量从而提升液气比；将吸收液温度控制在50℃以下。

程相桂<sup>[14]</sup>对比了浓缩工序浓缩级数对氟硅酸产量的影响，对湿法磷酸浓缩工序由一级浓缩改为两级浓缩后氟硅酸产量降低的原因进行了系统性研究。结果表明，两级浓缩工艺，稀磷酸经过第一次浓缩后，在澄清时氟以氟硅酸盐的形式析出后进入渣酸，导致进入氟吸收系统的总氟含量降低，最终使得两级浓缩工艺对应的氟硅酸产量与一级浓缩工艺相比下降了约37.09%。

### 2.2.2.2 浓缩尾气吸收系统的技改

随着氟化工行业的快速发展，对磷矿中氟资源需求增加，含氟尾气吸收系统的改进对湿法磷酸生

产意义重大。氟硅酸收率的提升在提升经济效益的同时,还降低了氟在循环水系统或磷石膏系统中的分布,产生相应的环境效益。近年来国内湿法磷酸装置陆续对含氟尾气吸收系统进行了技改,主要目标包括:提升氟硅酸产率,降低外排尾气、循环水中氟含量,解决生产中设备、管道结垢、堵塞等问题。

王松年<sup>[32]</sup>基于湿法磷酸装置及氟吸收流程,对影响氟硅酸产率的因素进行了研究及总结,提出了相应的改进措施。通过维持蒸发系统较高真空度,提升浓缩磷酸浓度,降低吸收塔中氟硅酸浓度、温度,以及对设备管道进行技改等措施,有效改善了装置运行状况,提升了氟硅酸收率。氟吸收率由82%提升至89%;氟硅酸产量由12 t/d提升至22 t/d;每吨五氧化二磷对应的氟硅酸产量由不到40 kg提升至42.1 kg,最高达49.612 kg。

杨业信<sup>[33]</sup>对企业湿法磷酸浓缩工序含氟尾气吸收系统的技改进行了总结。含氟尾气吸收系统技改前由于氟硅酸浓度过高( $w(\text{H}_2\text{SiF}_6) > 20\%$ )、浓缩磷酸浓度不稳定、设备及管道堵塞、喷头损坏、循环水磷含量超标等原因,致使氟硅酸收率偏低。通过采取严格控制氟硅酸 $w(\text{H}_2\text{SiF}_6)$ 在17%~19%、产品磷酸 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 在48%~50%,对洗涤系统进行彻底清理,将反应系统尾气洗水回收等措施,氟回收率得到了明显提升,由48%提升至61%以上。

李朝波<sup>[34]</sup>对湿法磷酸装置浓缩工序含氟尾气吸收系统在提升氟硅酸浓度后出现的问题及技改进行了总结。由于氟硅酸需求增加,将 $w(\text{H}_2\text{SiF}_6)$ 由11%~13%提升至18%~20%,导致系统内硅胶析出量增加,进而引起喷头、管道堵塞,循环水氟含量上升,氟回收率下降等问题。对水量分布、补水方式、喷淋装置环管等进行了改造,技改后堵塞问题基本得到解决,循环水 $w(\text{F})$ 由6 000 mg/kg降低至1 500 mg/kg以下,氟吸收效果得到有效提升,浓缩氟回收率由42 kg/t提升至55 kg/t。

金伟潮等<sup>[24]</sup>分析了湿法磷酸装置浓缩工序含氟尾气吸收系统氟回收率低的原因,并进行了技改。尾气吸收系统采用两级吸收工艺,每级吸收系统由一套管道吸收和一座洗涤塔构成。改造前,因工艺设计不规范、环管喷头易堵塞、除沫器下液管易堵塞等问题,使得浓缩系统氟回收率较低,吸收系统清洗周期短。通过优化氟硅酸产出工艺、改造两级吸收的喷淋系统、定期冲洗除沫器下液管、减

少清理过程带出氟硅酸等,管道堵塞问题得以解决,清理周期由30 d延长为60 d;氟硅酸回收量由57.7 kg/t提升至63.4 kg/t,氟回收率提升9.9%。

李维红等<sup>[23]</sup>为解决湿法磷酸装置副产氟硅酸硅胶含量过多的问题,分析了硅胶生成影响因素,并采取措施降低了氟硅酸中硅胶含量。实践发现,氟硅酸中硅胶含量随着浓磷酸浓度的升高而降低,当浓缩酸 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 提升至46.8%~48.5%时,硅胶含量明显减少;氟硅酸浓度是影响硅胶含量的另一个重要因素,当氟硅酸 $w(\text{H}_2\text{SiF}_6)$ 控制在18%~21%时,氟硅酸中 $w(\text{硅胶})$ 降至0.2%,产品开始变清澈;为进一步降低残留硅胶含量,在氟吸收液封槽中增加了搅拌装置,使悬浮硅胶随洗涤水进入氟洗涤塔,进一步与气相中氟化氢反应生成氟硅酸。当氟硅酸中 $w(\text{H}_2\text{SiF}_6)$ 控制在18%时,其中 $w(\text{硅胶})$ 为0.08%,与技改前相比得到了明显的改善。

念吉红<sup>[35]</sup>对湿法磷酸装置浓缩工序氟回收率低的原因进行了分析,并总结技改前后含氟气体吸收系统的变化。原吸收系统氟回收率低的原因主要包括:洗水喷头易堵塞,浓缩含氟气体流速过快,循环洗水量不足,浓缩后磷酸浓度低,渣场水和循环水中氟含量高。采取的方法主要包括:重新设计喷头、调整气速、增大循环洗涤水量等措施提升洗涤效果;提升浓缩磷酸浓度以提升氟逸出率;清洗时减少排入渣场的氟硅酸量以降低渣场水和循环水中氟含量。技改后,氟回收率由25.1 kg/t提升至32.5 kg/t,20万 t/a磷酸装置每年产生的直接经济效益为385.1万元。

周修玉<sup>[36]</sup>对企业湿法磷酸装置氟吸收系统自建厂以来的技改历程进行了总结,在技改前由于稀磷酸浓度( $w(\text{P}_2\text{O}_5)$  25%)较低、生产负荷偏大,磷矿中氟的回收率只有22.5%。2004年第一次技改通过对酸滴分离器进行优化,将氟回收率提升至27.9%;2006年第二次技改中含氟尾气吸收系统采用四级吸收流程,既保证了洗涤效果,又减少了液沫夹带现象,氟回收率进一步提升至30.5%;2009年再次对氟吸收系统进行技改,氟吸收系统采用“并流洗涤+空塔分离+逆流洗涤+空塔分离”的技术路线,并将一级氟吸收塔吸收液循环量提升,最终使氟回收率提升至34.55%。

### 3 结论与展望

目前湿法磷酸系统氟资源回收以含氟尾气吸收工艺为主。产生含氟尾气的工序主要包括萃取、闪蒸冷凝、过滤以及真空浓缩工序,其中,真空浓缩

工序及萃取工序尾气带出的氟最多,是目前氟硅酸产品的主要原料来源。

萃取尾气吸收系统主要由文丘里洗涤器以及两级吸收塔组成,产出的氟硅酸稀溶液浓度相对较低,在早期有装置将其返回过滤工序而未对该部分氟硅酸进行回收,随着氟化工行业的发展,该部分氟硅酸稀溶液的回收逐渐得到重视。萃取尾气吸收系统的研究,一方面主要集中在改善现有工艺在生产实践中出现的结垢、堵塞、氟回收率低、外排尾气及循环水氟含量过高等问题;另一方面,针对氟硅酸浓度过低的问题,逐渐出现了能够直接产出浓度达标氟硅酸的新工艺。

浓缩尾气吸收系统主要由除沫器、两级吸收塔、冷凝器以及真空系统组成,可直接产出浓度达标的氟硅酸产品,是湿法磷酸系统含氟尾气吸收系统的主要组成部分,相关的研究实践也较全面。浓缩尾气吸收系统的研究主要集中在吸收效果影响因素的理论研究,以及通过技改改善实际生产中出现的结垢、堵塞、氟回收率低、外排尾气及循环水氟含量过高等问题。

为进一步提升湿法磷酸系统中氟资源的回收率,在以后的研究工作中,可关注以下几个方面:(1)对工艺及操作条件进行进一步优化,提升萃取槽及浓缩工序中氟逸出率,进而在提升氟硅酸产率的同时减少磷石膏及循环水系统中的氟分布;(2)开发含氟尾气吸收新工艺,实现含氟副产品的多样化,产出高附加值氟化工产品的同时提升氟资源回收率;(3)浓缩磷酸及磷石膏中仍有较多的氟资源残留,应开发新技术新工艺对分布至液相及固相中的氟进行回收利用,最大限度将磷矿中的氟资源进行回收利用。

#### [参考文献]

- [1] 马建明,冉启洋.氟——我国矿产资源开发利用的新矿种[J].国土资源情报,2014(4):13-16.  
MA J M, RAN Q Y. Fluorine — A New Type of Minerals Exploited and Utilized in China [J]. Land and Resources Information, 2014(4):13-16.
- [2] 李敬,张寿庭,商朋强,等.萤石资源现状及战略性价值分析[J].矿产保护与利用,2019,39(6):62-68.  
LI J, ZHANG S T, SHANG P Q, et al. Present Situation and Analysis of Strategic Value of Fluorite Resource [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2019, 39(6):62-68.
- [3] 刘伟,王相田,马燕.冰晶石的合成方法[J].上海化工,2001(Z1):34-36.  
LIU W, WANG X T, MA Y. Processes for Producing Synthetic Cryolite [J]. Shanghai Chemical Industry, 2001(Z1):34-36.
- [4] 刘玉强.应重视开发磷肥工业副产冰晶石[J].磷肥与复肥,1997,12(6):7-9.  
LIU Y Q. Attention should be paid to developing cryolite as a by-product of phosphate fertilizer industry [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 1997, 12 (6):7-9.
- [5] 张丹仙,亢建华,黄红军,等.萤石资源开发利用现状与战略意义[J].过程工程学报,2023,23(1):1-14.  
ZHANG D X, KANG J H, HUANG H J, et al. Exploitation and utilization of fluorite and its strategic significance [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2023, 23(1):1-14.
- [6] GAO Z, WANG C, SUN W, et al. Froth flotation of fluorite: A review [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2021, 290: 102382.
- [7] 徐鼎,吕晶,刘倩,等.中国萤石资源进出口贸易现状特征分析及建议[J].现代矿业,2019,35(10):12-15.  
XU D, LU J, LIU Q, et al. Analysis and suggestion on current situation of import and export trade of fluorite resources in China [J]. Modern Mining, 2019, 35(10):12-15.
- [8] GUENDOUZI M E, RIFAI A, SKAFI M. Properties of fluoride in wet phosphoric acid processes: Fluorosilicic acid in an aqueous solution of  $H_2SiF_6-H_2O$  at temperatures ranging from 298.15 K to 353.15 K [J]. Fluid Phase Equilibria, 2015, 396:43-49.
- [9] 吴发富,王建雄,刘江涛,等.磷矿的分布、特征与开发现状[J].中国地质,2021,48(1):82-101.  
WU F F, WANG J X, LIU J T, et al. Distribution, geology and development status of phosphate resources [J]. Geology in China, 2021, 48(1):82-101.
- [10] 田昊一,康明雄,刘根炎,等.我国磷酸生产工艺分析与展望[J].化工矿物与加工,2011,40(1):1-5.  
TIAN H Y, KANG M X, LIU G Y, et al. Analysis and prospects for phosphoric acid production in China [J]. Industrial Minerals & Processing, 2011, 40(1):1-5.
- [11] ZUO Y, CHEN Q, LI C, et al. Removal of Fluorine from Wet-Process Phosphoric Acid Using a Solvent Extraction Technique with Tributyl Phosphate and Silicon Oil [J]. ACS Omega, 2019, 4(7):11593-601.
- [12] PELHAM L. Sources and availability of raw materials for fluorine chemistry [J]. Journal of Fluorine Chemistry, 1985, 30(1):1-17.
- [13] MATTA S, STEPHAN K, STEPHAN J, et al. Phosphoric acid production by attacking phosphate rock with recycled hexafluorosilicic acid [J]. International Journal of Mineral Processing, 2017, 161:21-27.
- [14] 程相桂.湿法磷酸两级浓缩工艺氟硅酸产量偏低原因分析[J].磷肥与复肥,2015,30(7):31-33.  
CHENG X G. Cause analysis of yield reduce of fluorosilicic acid in WPA concentration with two-stage concentration process [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2015, 30(7):31-33.
- [15] 王励生,胡文成.湿法磷酸浓缩特性及脱氟速率的研究[J].磷肥与复肥,1995,10(4):5-7.  
WANG L S, HU W C. Study on concentration characteristics and defluorination rate of wet phosphoric acid [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 1995, 10(4):5-7.
- [16] 饶志刚,吴河水,朱云芳.提高湿法磷酸副产氟硅酸质量的措施[J].硫磷设计与粉体工程,2001(2):7-10.  
RAO Z G, WU H S, ZHU Y F. Measures to Improve the

- Quality of By-product Fluorosilicic Acid from the Wet Process Phosphoric Acid Production [J]. Sulphur Phosphorus & Bulk Materials Handling Related Engineering, 2001 (2):7-10.
- [17] 汤正河, 谭蕾. 湿法磷酸生产中含氟气体的处理现状及存在问题[J]. 云南化工, 2008(5):41-42.
- TANG Z H, TAN L. Present Situation and Existing Problem on the Treatment of Fluorine-containing Gas in the Production of Wet-process Phosphoric acid [J]. Yunnan Chemical Technology, 2008(5):41-42.
- [18] 张卫红, 杨俊杰. 萃取尾气洗涤吸收系统技改 提高氟吸收率[J]. 硫磷设计与粉体工程, 2011(2):44-45.
- ZHANG W H, YANG J J. Technical Innovation for Extraction Off-gas Washing Absorption System to Increase Absorption Rate of Fluorine [J]. Sulphur Phosphorus & Bulk Materials Handling Related Engineering, 2011(2):44-55.
- [19] 许效天, 孟俊峰, 罗耀军. 浅谈我国磷矿伴生氟资源的综合利用[J]. 安徽化工, 2007(5):12-13.
- XU X T, MENG J F, LUO Y J. Comprehensive Utilization of Fluorine in Phosphorus Ore [J]. Anhui Chemical Industry, 2007(5):12-13.
- [20] 李志祥, 明大增, 钟英. 磷矿伴生氟资源的综合利用[J]. 磷肥与复肥, 2008, 23(1):64-66.
- LI Z X, MING D Z, ZHONG Y. Comprehensive utilization of fluorine resource associated with phosphate rock [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2008, 23(1):64-66.
- [21] 吴佩芝. 湿法磷酸[M]. 北京: 化学工业出版社, 1987.
- [22] 王跃林, 廖吉星, 吴有丽, 等. 湿法磷酸萃取尾气中氟硅资源回收利用工业化技术研究[J]. 磷肥与复肥, 2017, 32(10):31-33.
- WANG Y L, LIAO J X, WU Y L, et al. Study on industrial technology of recovery and utilization of fluoride & silicon resources from tail gas of wet-process phosphoric acid extraction [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2017, 32(10):31-33.
- [23] 李维红, 顾典华, 张玲芳. 湿法磷酸装置副产氟硅酸含硅胶问题的处理[J]. 磷肥与复肥, 2016, 31(4):30-31.
- LI W H, GU D H, ZHANG L F. Solution to silicone in byproduct fluorosilicic acid of WPA plant [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2016, 31(4):30-31.
- [24] 金伟潮, 刘正东, 姜威. 提高湿法磷酸浓缩工序氟回收率的技术优化措施[J]. 磷肥与复肥, 2023, 38(2):24-26.
- JIN W C, LIU Z D, JIANG W. Technical optimization measures to improve fluorine recovery rate in concentrated process of WPA [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2023, 38(2):24-26.
- [25] 任兢. 湿法磷酸尾气洗涤系统改造[J]. 磷肥与复肥, 2014, 29(2):36-37.
- REN J. Transformation of tail gas washing system for WPA production [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2014, 29(2):36-37.
- [26] 顾典华. 湿法磷酸尾气洗涤系统改造实践[J]. 化工管理, 2016(23):144.
- GU D H. Practice of reforming wet phosphoric acid tail gas washing system [J]. Chemical Enterprise Management, 2016(23):144.
- [27] 李飞阔, 张庆安, 梁英国. 湿法磷酸尾气洗涤系统技改总结[J]. 化肥设计, 2020, 58(4):51-53.
- LI F K, ZHANG Q A, LIANG Y G. Summary of Technical Improvement on Wet-process Phosphoric Acid Tail Gas Washing System [J]. Chemical Fertilizer Design, 2020, 58(4):51-53.
- [28] 王先炜, 张伟. 湿法磷酸尾气吸收系统技改及氟、硅资源回收[J]. 磷肥与复肥, 2015, 30(11):29-31.
- WANG X W, ZHANG W. Technical transformation of tail gas absorption system of wet-process phosphoric acid and recovery of fluoride and silicon [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2015, 30(11):29-31.
- [29] 陈国华, 卢斌. 高效回收湿法磷酸尾气中氟的方法[J]. 科技视界, 2019(22):217-218.
- CHEN G H, LU B. An Efficient Method of Recycling Off-gas Fluorine from Extraction Tank of Wet-process Phosphoric Acid [J]. Science & Technology Vision, 2019(22):217-218.
- [30] 陈玉如. 磷酸浓缩氟吸收问题的探讨[J]. 磷肥与复肥, 2004, 19(1):29-33.
- CHEN Y R. Approach to fluorine absorption problem in concentration of WPA [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2004, 19(1):29-33.
- [31] 滕明辉. 湿法磷酸生产提高氟回收率的措施[J]. 河北化工, 2012, 35(8):48-51.
- TENG M H. Measures for Increasing the Fluorine Recovery in the WPA Production [J]. Hebei Chemical Industry, 2012, 35(8):48-51.
- [32] 王松年. 湿法磷酸生产提高氟回收率的技改[J]. 磷肥与复肥, 2011, 26(1):20-22.
- WANG S N. Technical transformation for increasing the fluorine recovery in WPA production [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2011, 26(1):20-22.
- [33] 杨业信. 提升湿法磷酸氟回收率的探索和研究[J]. 化工管理, 2018(20):7-8.
- YANG Y X. Exploration and research on improving recovery rate of fluoride from wet-process phosphoric acid [J]. Chemical Enterprise Management, 2018(20):7-8.
- [34] 李朝波. 湿法磷酸浓缩氟吸收系统的改造[J]. 云南化工, 2020, 47(10):164-166.
- LI C B. Modification of fluorine absorption system for wet-process phosphoric acid [J]. Yunnan Chemical Technology, 2020, 47(10):164-166.
- [35] 念吉红. 提高磷酸浓缩氟回收率的技改总结[J]. 磷肥与复肥, 2015, 30(3):40-42.
- NIAN J H. Technical transformation summary of improving fluorine recovery rate of phosphoric acid concentration [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2015, 30(3):40-42.
- [36] 周修玉. 浅谈磷矿中氟资源的综合利用[J]. 当代化工研究, 2017(1):137-138.
- ZHOU X Y. Discussion of the Comprehensive Utilization of Fluorine Resources in Phosphate [J]. Modern Chemical Research, 2017(1):137-138.